

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-173782

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int Cl

B01D 53/86
B01D 53/56
F01N 3/08
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/22
F01N 3/24

(21)Application number : 08-012118

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 26.01.1996

(72)Inventor : KINUGASA YUKIO
TAKAOKA TOSHIBUMI
IGARASHI KOHEI
ITO TAKAAKI
OHASHI MICHIIRO
YOKOTA KOJI

(30)Priority

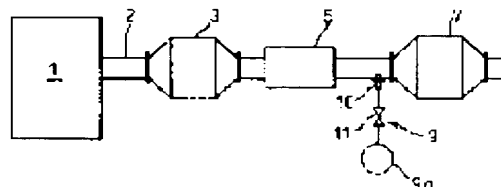
Priority number : 07 11903 Priority date : 27.01.1995 Priority country : JP
07280797 27.10.1995 JP

(54) EXHAUST PURIFYING METHOD AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To purify at a high efficiency HC, CO, NO_x and NH₃ components in exhaust.

SOLUTION: In an exhaust path 2 of an engine 1 operated almost at the theoretical air fuel ratio, a ternary catalyst 3, a muffler 5 and a secondary air feeder 9 are arranged. On the downstream side of them, an ammonia decomposition catalyst 7 for purifying NH₃ in exhaust in the specified temperature area of an oxidizing atmosphere, for converting NH₃ in exhaust to NO_x at temperature higher than that in the specified temperature area, and for passing NH₃ in exhaust through it at temperature lower than that in the specified temperature range is arranged. HC, CO and NO_x components in exhaust from the engine are purified by the ternary catalyst, and by passing the exhaust containing NH₃ which a part of NO_x is converted into form through a muffler, it is cooled to within the specified temperature range, and also it flows in the ammonia decomposition catalyst with air being fed by the secondary air feeder to make the oxidizing atmosphere prevail. In this way, NH₃ in exhaust is purified by the ammonia decomposition catalyst.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



Copyright (C). 1998.2000 Japan Patent Office



(1) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-173782

(43) 公開日 平成8年(1996)7月8日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	53/86	Z A B	B 0 1 D	53/36 Z A B E
	53/56		F 0 1 N	3/08 B
F 0 1 N	3/08			Z A B A
		Z A B		3/10 Z A B A
	3/10	Z A B		3/22 3 0 1 B
審査請求	未請求	請求項の数 2	O L	(全 1 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-12118

(71) 出願人 000003207

(22) 出願日 平成8年(1996)1月26日

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(31) 優先権主張番号 特願平7-11903

(71) 出願人 000003609

(32) 優先日 平7(1995)1月27日

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-280797

(72) 発明者 衣笠 幸夫

(32) 優先日 平7(1995)10月27日

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

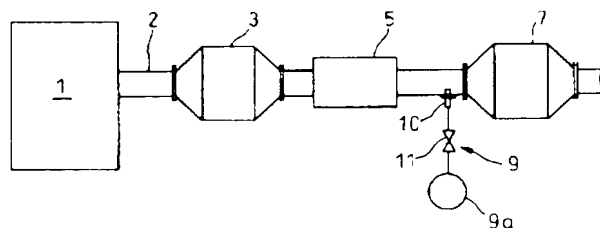
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気浄化方法及び排気浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 排気中のHC、CO、NO_x及びNH₃成分を高効率で浄化する。

【解決手段】 理論空燃比近傍で運転される機関1の排気通路2に三元触媒3、マフラ5、二次空気供給装置9を配置し、その下流側に、酸化雰囲気での所定の温度領域では排気中のNH₃を浄化し、この温度領域より高い温度ではNH₃をNO_xに転換し、上記所定の温度領域より低い温度では排気中のNH₃を通過させるアンモニア分解触媒7を配置する。機関からの排気中のHC、CO、NO_x成分は三元触媒で浄化され、NO_xの一部が転換されて生じたNH₃を含む排気は、マフラを通過することにより所定の温度範囲内に冷却されるとともに、二次空気供給装置により空気が供給されて酸化雰囲気になった状態でアンモニア分解触媒に流入する。これにより排気中のNH₃がアンモニア分解触媒により浄化される。



- 1…内燃機関本体
- 2…排気通路
- 3…三元触媒
- 5…マフラ
- 7…アンモニア分解触媒
- 9…二次空気供給装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニアを含有する燃焼排気中のアンモニアを浄化する排気浄化方法であって、

酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中のアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒を排気通路に配置し、燃焼排気を前記所定温度領域内の温度で、酸化雰囲気下で前記アンモニア分解触媒に接触させる排気浄化方法、

【請求項2】 内燃機関の排気浄化方法であって、還元雰囲気において排気中の窒素酸化物をアンモニアに転換するアンモニア生成触媒と、

酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中のアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒と、を機関排気通路に配置し、

前記機関からの排気を、還元雰囲気下で前記アンモニア生成触媒と接触させ、

次いで、アンモニア生成触媒と接触後の排気を前記所定温度領域の酸化雰囲気として前記アンモニア分解触媒と接触させる排気浄化方法、

【請求項3】 前記内燃機関を理論空燃比近傍の空燃比で運転し、前記アンモニア生成触媒として三元触媒を使用する請求項2に記載の排気浄化方法、

【請求項4】 前記内燃機関を理論空燃比以下の空燃比で運転し、前記アンモニア生成触媒として三元触媒を使用する請求項2に記載の排気浄化方法、

【請求項5】 前記アンモニア生成触媒と前記アンモニア分解触媒との間に、酸化雰囲気下で排気中の窒素酸化物を吸収するNO_x吸収剤を配置し、前記アンモニア生成触媒と接触した後の排気を、まず前記NO_x吸収剤に接触させ、次いで前記アンモニア分解触媒に接触させる請求項2に記載の排気浄化方法、

【請求項6】 前記アンモニア生成触媒と前記アンモニア分解触媒との間に、酸化雰囲気下で排気中の窒素酸化物を選択的に還元するNO_x還元触媒を配置し、前記アンモニア生成触媒と接触した後の排気を、まず前記NO_x還元触媒に接触させ、次いで前記アンモニア分解触媒に接触させる請求項2に記載の排気浄化方法、

【請求項7】 アンモニアを含有する内燃機関の排気中のアンモニアを浄化する排気浄化装置であって、機関排気通路に配置され、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中のアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒と、

前記内燃機関からの排気に酸素を供給し、前記アンモニア分解触媒に流入する排気を酸化雰囲気とする酸素供給手段と、

前記内燃機関の排気温度変動に応じて、前記アンモニア分解触媒に流入する排気温度を前記所定温度領域内に維持する温度維持手段と、を備えた排気浄化装置、

【請求項8】 更に、前記アンモニア分解触媒下流側の排気通路に配置され、酸化雰囲気下で排気中の窒素酸化物を吸収するNO_x吸収剤を備えた請求項7に記載の排気浄化装置、

【請求項9】 更に、前記アンモニア分解触媒下流側の排気通路に配置され、酸化雰囲気下で排気中の窒素酸化物を選択的に還元するNO_x還元触媒を備えた請求項7に記載の排気浄化装置、

【請求項10】 アンモニアを含有する内燃機関の排気中のアンモニアを浄化する排気浄化装置であって、

機関排気通路に直列に配置された、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中のアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させる複数のアンモニア分解触媒と、

前記それぞれのアンモニア分解触媒入口の排気通路に配置され、それぞれのアンモニア分解触媒に流入する排気に酸素を供給する酸素供給手段と、

前記それぞれのアンモニア分解触媒の温度を検出する温度検出手段と、

機関運転中に、前記複数のアンモニア分解触媒のうち、前記所定の温度領域にあるアンモニア分解触媒入口の酸素供給手段を作動させて、該アンモニア分解触媒に流入する排気を酸化雰囲気とする選択手段と、を備えた排気浄化装置、

【請求項11】 窒素酸化物を含有する燃焼排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化方法であって、

酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中の窒素酸化物を消費してアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒を排気通路に配置し、

燃焼排気中にアンモニアを供給し、次いで、アンモニア供給後の前記燃焼排気を、前記所定温度領域内の温度で、酸化雰囲気下で前記アンモニア分解触媒に接触させる排気浄化方法、

【請求項12】 理論空燃比より高い空燃比で運転される内燃機関の排気中に窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、

機関排気通路に配置され、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中の窒素酸化物を消費してアンモニア

3

を浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中、アンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒と、

前記アンモニア分解触媒に流入する排気にアンモニアを供給するアンモニア供給手段と前記内燃機関の排気温度変動にかかわらず、前記アンモニア分解触媒に流入する排気温度を前記所定温度領域内に維持する温度維持手段と、

を備えた排気浄化装置。

【請求項13】 理論空燃比より高い空燃比で運転される機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、

機関排気通路に直列に配置された、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中の窒素酸化物を消費してアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させる複数のアンモニア分解触媒と、

前記それぞれのアンモニア分解触媒入口の排気通路に配置され、それぞれのアンモニア分解触媒に流入する排気にアンモニアを供給するアンモニア供給手段と、

前記それぞれのアンモニア分解触媒の温度を検出する温度検出手段と、

機関運転中に、前記複数のアンモニア分解触媒のうち、前記所定の温度領域にあるアンモニア分解触媒入口のアンモニア供給手段を起動させて、該アンモニア分解触媒に流入する排気にアンモニアを供給する選択手段と、

を備えた排気浄化装置。

【請求項14】 運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動し、かつ変動する運転空燃比の平均が理論空燃比よりリーン側である内燃機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、

前記機関の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記機関から排出された排気中の窒素酸化物をアンモニアと窒素とに転換するアンモニア生成触媒と、

前記アンモニア生成触媒の下流側の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記アンモニア生成触媒により生成されるアンモニアを吸収し、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリーン側のときに前記機関から排出され前記アンモニア生成触媒を通過する排気中の窒素酸化物を、吸収したアンモニアと反応させることにより還元するアンモニア分解触媒と、

を備えた排気浄化装置。

【請求項15】 運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動し、かつ変動する運転空燃比の平均が理論空燃比よりリーン側である内燃機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、

前記機関の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリーン側のときに前記機関から排出された排気中の窒素酸化物をアンモニアと窒素とに転換するアンモニア生成触媒と、

前記アンモニア生成触媒の下流側の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリーン側のときに前記機関から排出され前記アンモニア生成触媒を通過する排気中の窒素酸化物を吸収し、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに吸収した窒素酸化物を放出するNO_x、吸収剤と、

前記NO_x、吸収剤の下流側排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記NO_x、吸収剤から放出される窒素酸化物を、前記アンモニア生成触媒により生成されるアンモニアと反応させることにより還元するアンモニア分解触媒と、

を備えた排気浄化装置。

【請求項16】 運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動し、かつ変動する運転空燃比の平均が理論空燃比よりリーン側である内燃機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、

前記機関の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記機関から排出された排気中の窒素酸化物をアンモニアと窒素とに転換するアンモニア生成触媒と、

前記アンモニア生成触媒の下流側の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリーン側のときに前記機関から排出され前記アンモニア生成触媒を通過する排気中の窒素酸化物を吸収するとともに、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに、吸収した前記窒素酸化物を前記アンモニア生成触媒により生成されたアンモニアと反応させることにより還元するアンモニア分解触媒と、

を備えた排気浄化装置。

【請求項17】 前記アンモニア分解触媒は、排気中のアンモニアを吸収するアンモニア吸収成分を含む請求項1、2、11、のいずれか1項に記載の排気浄化方法。

【請求項18】 前記アンモニア分解触媒は、排気中のアンモニアを吸収するアンモニア吸収成分を含む請求項7、10、12、13、16のいずれか1項に記載の排気浄化装置。

【請求項19】 前記アンモニア分解成分は、前記所定の温度領域より低い温度領域で排気中のアンモニアを吸収する請求項17に記載の排気浄化方法。

【請求項20】 前記アンモニア分解成分は、前記所定の温度領域より低い温度領域で排気中のアンモニアを吸収する請求項18に記載の排気浄化装置。

【請求項21】 前記アンモニア吸収成分は、酸性を有する無機成分である請求項18に記載の排気浄化装置。

【請求項22】 前記アンモニア吸収成分は、ゼオライト、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、シリ

• • •

•

【 (3) (1) (2) 7 】

【分析】(1) 令 $x = 0$ 得 $y = 0$ 故 $(0, 0)$ 是方程组的解。

30

40

50

記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒と、を機関排気通路に配置し、前記機関からの排気を、還元雰囲気下で前記アンモニア生成触媒と接触させ、次いで、アンモニア生成触媒と接触後の排気を前記所定温度領域の酸化雰囲気として前記アンモニア分解触媒と接触させる排気浄化方法が提供される。

【0011】請求項3に記載の発明によれば、前記内燃機関を理論空燃比近傍の空燃比で運転し、前記アンモニア生成触媒として三元触媒を使用する請求項2に記載の排気浄化方法が提供される。請求項4に記載の発明によれば、前記内燃機関を理論空燃比以下の空燃比で運転し、前記アンモニア生成触媒として三元触媒を使用する請求項2に記載の排気浄化方法が提供される。

【0012】請求項5に記載の発明によれば、前記アンモニア生成触媒と前記アンモニア分解触媒との間に、酸化雰囲気下で排気中の窒素酸化物を吸収するNO_x吸収剤を配置し、前記アンモニア生成触媒と接触した後の排気を、まず前記NO_x吸収剤に接触させ、次いで前記アンモニア分解触媒に接触させる請求項2に記載の排気浄化方法が提供される。

【0013】請求項6に記載の発明によれば、前記アンモニア生成触媒と前記アンモニア分解触媒との間に、酸化雰囲気下で排気中の窒素酸化物を選択的に還元するNO_x還元触媒を配置し、前記アンモニア生成触媒と接触した後の排気を、まず前記NO_x還元触媒に接触させ、次いで前記アンモニア分解触媒に接触させる請求項2に記載の排気浄化方法が提供される。

【0014】請求項7に記載の発明によれば、アンモニアを含有する内燃機関の排気中のアンモニアを浄化する排気浄化装置であって、機関排気通路に配置され、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中のアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒と、前記内燃機関からの排気に酸素を供給し、前記アンモニア分解触媒に流入する排気を酸化雰囲気とする酸素供給手段と、前記内燃機関の排気温度変動にかかわらず、前記アンモニア分解触媒に流入する排気温度を前記所定温度領域内に維持する温度維持手段と、を備えた排気浄化装置が提供される。

【0015】請求項8に記載の発明によれば、更に、前記アンモニア分解触媒上流側の排気通路に配置され、酸化雰囲気下で排気中の窒素酸化物を吸収するNO_x吸収剤を備えた請求項7に記載の排気浄化装置が提供される。請求項9に記載の発明によれば、更に、前記アンモニア分解触媒下流側の排気通路に配置され、酸化雰囲気下で排気中の窒素酸化物を選択的に還元するNO_x還元触媒を備えた請求項7に記載の排気浄化装置が提供される。

【0016】請求項10に記載の発明によれば、アンモニアを含有する内燃機関の排気中のアンモニアを浄化する排気浄化装置であって、機関排気通路に直列に配置された、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中のアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させる複数のアンモニア分解触媒と、前記それぞれのアンモニア分解触媒入口の排気通路に配置され、それぞれのアンモニア分解触媒に流入する排気に酸素を供給する酸素供給手段と、前記それぞれのアンモニア分解触媒の温度を検出する温度検出手段と、機関運転中に、前記複数のアンモニア分解触媒のうち、前記所定の温度領域にあるアンモニア分解触媒入口の酸素供給手段を作動させて、該アンモニア分解触媒に流入する排気を酸化雰囲気とする選択手段と、を備えた排気浄化装置が提供される。

【0017】請求項11に記載の発明によれば、窒素酸化物を含有する燃焼排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化方法であって、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中の窒素酸化物を消費してアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒を排気通路に配置し、燃焼排気にアンモニアを供給し、次いで、アンモニア供給後の前記燃焼排気を、前記所定温度領域内の温度で、酸化雰囲気下で前記アンモニア分解触媒に接触させる排気浄化方法が提供される。

【0018】請求項12に記載の発明によれば、理論空燃比より高い空燃比で運転される内燃機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、機関排気通路に配置され、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中の窒素酸化物を消費してアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させるアンモニア分解触媒と、前記アンモニア分解触媒に流入する排気にアンモニアを供給するアンモニア供給手段と、前記内燃機関の排気温度変動にかかわらず、前記アンモニア分解触媒に流入する排気温度を前記所定温度領域内に維持する温度維持手段と、を備えた排気浄化装置が提供される。

【0019】請求項13に記載の発明によれば、理論空燃比より高い空燃比で運転される機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、機関排気通路に直列に配置された、酸化雰囲気において、所定の温度領域では排気中の窒素酸化物を消費してアンモニアを浄化し、前記所定の温度領域より高い温度領域では排気中のアンモニアを窒素酸化物に転換し、前記所定の温度領域

より低い温度領域では排気中のアンモニアを通過させる複数のアンモニア分解触媒と、前記それぞれアンモニア分解触媒入口の排気通路に配置され、それぞれアンモニア分解触媒に流入する排気はアンモニアを供給するアンモニア供給手段と、前記それぞれのアンモニア分解触媒の温度を検出する温度検出手段と、機関運転中に、前記複数のアンモニア分解触媒のうち、前記所定の温度領域にあるアンモニア分解触媒入口のアンモニア供給手段を作動させて、該アンモニア分解触媒に流入する排気はアンモニアを供給する選択手段と、を備えた排気浄化装置が提供される。請求項14に記載の発明によれば、運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動し、かつ変動する運転空燃比の平均が理論空燃比よりリーン側である内燃機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、前記機関の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記機関から排出された排気中の窒素酸化物をアンモニアと窒素とに転換するアンモニア生成触媒と、前記アンモニア生成触媒の下流側の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記アンモニア生成触媒により生成されるアンモニアを吸収し、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリーン側のときに前記機関から排出され前記アンモニア生成触媒を通過する排気中の窒素酸化物を、吸収したアンモニアと反応させることにより還元するアンモニア分解触媒と、を備えた排気浄化装置が提供される。

【0020】請求項15に記載の発明によれば、運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動し、かつ変動する運転空燃比の平均が理論空燃比よりリーン側である内燃機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、前記機関の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記機関から排出された排気中の窒素酸化物をアンモニアと窒素とに転換するアンモニア生成触媒と、前記アンモニア生成触媒の下流側の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリーン側のときに前記機関から排出され前記アンモニア生成触媒を通過する排気中の窒素酸化物を吸収し、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに吸収した窒素酸化物を放出するNO_x吸収剤と、前記NO_x吸収剤の下流側排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記NO_x吸収剤から放出される窒素酸化物を、前記アンモニア生成触媒により生成されるアンモニアと反応させることにより還元するアンモニア分解触媒と、を備えた排気浄化装置が提供される。

【0021】請求項16に記載の発明によれば、運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動し、かつ変動する運転空燃比の平均が理論空燃比よりリーン側である内燃機関の排気中の窒素酸化物を浄化する排気浄化装置であって、前記機関の排気通路に配置され、前

記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに前記機関から排出された排気中の窒素酸化物をアンモニアと窒素とに転換するアンモニア生成触媒と、前記アンモニア生成触媒の下流側の排気通路に配置され、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリーン側のときに前記機関から排出され前記アンモニア生成触媒を通過する排気中の窒素酸化物を吸収するとともに、前記機関の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側のときに、吸収した前記窒素酸化物を前記アンモニア生成触媒により生成されたアンモニアと反応させることにより還元するアンモニア分解触媒と、を備えた排気浄化装置が提供される。

【0022】請求項17に記載の発明によれば、前記アンモニア分解触媒は、排気中のアンモニアを吸収するアンモニア吸収成分を含む請求項1、2、11のいずれか1項に記載の排気浄化方法が提供される。請求項18に記載の発明によれば、前記アンモニア分解触媒は、排気中のアンモニアを吸収するアンモニア吸収成分を含む請求項7、10、12、13のいずれか1項に記載の排気浄化装置が提供される。

【0023】請求項19に記載の発明によれば、前記アンモニア分解成分は、前記所定の温度領域より低い温度領域で排気中のアンモニアを吸収する請求項17に記載の排気浄化方法が提供される。請求項20に記載の発明によれば、前記アンモニア分解成分は、前記所定の温度領域より低い温度領域で排気中のアンモニアを吸収する請求項18に記載の排気浄化装置が提供される。

【0024】請求項21に記載の発明によれば、前記アンモニア吸収成分は、酸性を有する無機成分である請求項18に記載の排気浄化装置が提供される。請求項22に記載の発明によれば、前記アンモニア吸収成分は、ゼオライト、シリカ(SiO₂)、チタニア(TiO₂)、シリカアルミナ(SiO₂・Al₂O₃)、銅(Cu)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)のうち、いずれか1つ以上の成分からなる請求項18に記載の排気浄化装置が提供される。

【0025】以下、各請求項の発明の作用について説明する。請求項1に記載の発明では、排気は酸化雰囲気下の所定の温度でアンモニア分解触媒と接触し、排気中のNH₃が分解される。請求項2に記載の発明では、排気は還元雰囲気下でアンモニア生成触媒に接触し、排気中のNO_xがNH₃に転換される。ここで、排気は酸化雰囲気下の所定温度でアンモニア分解触媒と接触し、上記により生成された排気中のNH₃が分解される。

【0026】請求項3に記載の発明では、請求項2の内燃機関は理論空燃比近傍の空燃比で運転され、アンモニア生成触媒として三元触媒が使用される。理論空燃比近傍では排気中のHC、CO、NO_x等の成分は三元触媒により高い効率で浄化される。また、機関運転条件の変化により機関の運転空燃比がリッチ側にずれた場合には三元触媒によりNH₃が生成されるが、このような場合

11

でも生成されたN₂H₄は、アンモニア分解触媒により浄化される。

【0027】請求項4に記載の発明では、請求項2の内燃機関は理論空燃比以下の空燃比で運転され、アンモニア生成触媒としては還元触媒が使用される。理論空燃比以下では還元触媒のN₂O、浄化効率は極めて高くなるが、N₂O、つまり還元触媒により生成されるN₂H₄の量が増大する。この還元触媒により生成されたN₂H₄を含む排気は酸化雰囲気とされた後アンモニア分解触媒と接触し排気中のN₂H₄はアンモニア分解触媒により浄化される。

【0028】請求項5に記載の発明では、請求項2においてアンモニア生成触媒と接触した排気は、まずN₂O、吸収剤に接触してからアンモニア分解触媒と接触する。このため、何らかの理由でアンモニア生成触媒が酸化雰囲気となり、排気中のN₂OがN₂H₄に転換されずに通過した場合にはN₂O、吸収剤により排気中のN₂Oが吸収、除去される。従って、N₂Oを含み、しかもN₂H₄を含まない排気がアンモニア分解触媒と接触する事態が生じない。

【0029】請求項6に記載の発明では、請求項2においてアンモニア生成触媒と接触した排気は、まずN₂O、還元触媒に接触してからアンモニア分解触媒と接触する。このため、何らかの理由でアンモニア生成触媒が酸化雰囲気となり、排気中のN₂OがN₂H₄に転換されずに通過した場合にはN₂O、還元触媒により排気中のN₂Oが還元される。従って、N₂Oを含み、しかもN₂H₄を含まない排気がアンモニア分解触媒と接触する事態が生じない。

【0030】請求項7に記載の発明では、酸素供給手段はアンモニア分解触媒に流入する排気を酸化雰囲気に調整し、温度維持手段は内燃機関の排気温度変動にかかわらず、アンモニア分解触媒に流入する排気の温度を所定の温度領域内に維持する。これにより、アンモニア分解触媒では排気中のN₂H₄が浄化される。請求項8に記載の発明では、請求項7において更に、アンモニア分解触媒下流側の排気通路にN₂O、吸収剤が配置される。このため、内燃機関の排気温度の変化幅が温度維持手段の能力を越えてしまい、排気温度が所定温度領域より高くなった場合にもアンモニア分解触媒で発生したN₂O、はN₂O、吸収剤に吸収され、外部に流出しない。

【0031】請求項9に記載の発明では、請求項7において更に、アンモニア分解触媒下流側の排気通路にN₂O、還元触媒が配置される。このため、内燃機関の排気温度の変化幅が温度維持手段の能力を越えてしまい、排気温度が所定温度領域より高くなった場合にもアンモニア分解触媒で発生したN₂O、はN₂O、還元触媒により還元され、外部に流出しない。

【0032】請求項10に記載の発明では、酸素供給手段とアンモニア分解触媒とは、それぞれ複数の機関排気

12

通路に直列に配置されている。機関排気温度が変動すると、各アンモニア分解触媒に流入する排気温度は変動するが、選択手段は複数のアンモニア分解触媒のうち所定の温度領域にある触媒の入口の酸素供給手段を作動させる。このため、機関排気温度が変動した場合も所定温度領域にあるアンモニア分解触媒により排気中のN₂H₄が浄化される。

【0033】請求項11に記載の発明では、アンモニア分解触媒は酸化雰囲気下の所定温度領域で排気中のN₂O、を消費してN₂H₄を浄化する。N₂O、を含有する燃焼排気は、N₂H₄が供給されたアンモニア混合排気とされ酸化雰囲気下の所定温度領域に調整された後アンモニア分解触媒に供給される。このため、アンモニア分解触媒では排気中のN₂H₄とN₂O、との両方が同時に浄化される。

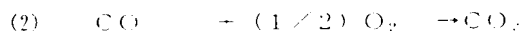
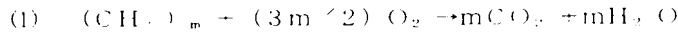
【0034】請求項12に記載の発明では、内燃機関は理論空燃比より高い空燃比で運転されるため、機関排気は酸素含有量が高い酸化雰囲気となっている。この排気には、更にアンモニア供給手段によりN₂H₄が供給され、かつ温度維持手段により所定温度領域に調整されたあとアンモニア分解触媒に流入する。このため、アンモニア分解触媒では、排気中のN₂H₄とN₂O、との両方が同時に浄化される。

【0035】請求項13に記載の発明では、内燃機関は理論空燃比より高い空燃比で運転されるため機関排気は酸素含有量が高い酸化雰囲気となっている。また、アンモニア供給手段とアンモニア分解触媒とは、それぞれ複数の機関排気通路に直列に配置されている。機関排気温度が変動すると、各アンモニア分解触媒に流入する排気温度は変動するが、選択手段は複数のアンモニア分解触媒のうち所定の温度領域にある触媒の入口のアンモニア供給手段を作動させる。このため、機関排気温度が変動した場合も所定温度領域にあるアンモニア分解触媒にN₂O、とN₂H₄、とを含む排気は供給され、アンモニア分解触媒により排気中のN₂H₄とN₂O、との両方が同時に浄化される。請求項14の装置では、内燃機関は全体として平均するとリーンの空燃比で運転されるが、運転条件によっては機関運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動する。本請求項のアンモニア分解触媒はN₂H₄の吸蔵機能を有し、機関運転空燃比がリッチ側に振れたときにアンモニア生成触媒で生成されるN₂H₄を吸蔵しておき、次に機関空燃比がリーン側に振れたときには、アンモニア生成触媒でN₂H₄に転換されずに通過してくるN₂O、を吸蔵したN₂H₄と反応させることにより還元する。

【0036】請求項15の装置では、内燃機関は全体として平均するとリーンの空燃比で運転されるが、運転条件によっては機関運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動する。本請求項の装置では、機関運転空燃比がリーン側に振れた場合にアンモニア生成触媒

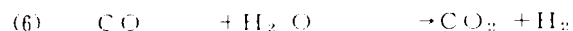
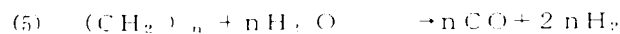
てN₂に転換されずに通過してくるNO_xは一旦NO_x、吸収剤に吸収される。また、機関運転空燃比がリッチ側に振れた場合にはNO_x、吸収剤からNO_xが放出されるが、このNO_xはアンモニア生成触媒で生成されるNH₃とアンモニア分解触媒上で反応し還元される。

【0037】請求項16の装置では、内燃機関は全体として平均するとリーン空燃比で運転されるが、運転条件によっては機関運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動する。本請求項の装置では、アンモニア分解触媒は請求項15のNO_x、吸収剤と同様なNO_xの吸放出機能を備えており、機関空燃比がリーン側に振れた場合にはアンモニア生成触媒でNH₃に転換されずに通過してくるNO_xを一旦吸収しておき、機関運転空燃比がリッチ側に振れたときにアンモニア生成触媒で生成されるNH₃と吸収したNO_xとを反応させ、NO*



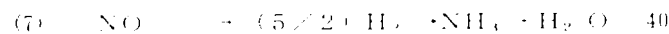
また、排気中の大部分の有害成分(NO、CO、HC)は上記(1)から(3)の反応によりアンモニア生成触媒で分解されるものの、還元雰囲気では反応に必要な酸素の量が不足するためCO、HC成分の一部は上記の反応により分解されず、アンモニア生成触媒上で下記(4)から(6)の反応を生じる。

【0041】



上記(4)から(6)の反応は上記(1)、(2)の反応と比較すると遅いため、(4)から(6)の反応を効果的に生じさせるためには、酸素が過度に不足しない条件、すなわち僅かな酸素不足の条件が成立していることが好ましい。この条件は、例えば排気の空気過剰率λの値が0.95～1.0、好ましくは0.98～1.0の範囲に相当する。この条件下では、排気中のNO_xの一部は、アンモニア生成触媒上で上記(4)から(6)の反応で生成したH₂と以下の反応(7)を生じ、微量のNH₃に転換される。

【0042】



すなわち、アンモニア生成触媒に流入する排気が還元雰囲気するとき(排気空燃比が理論空燃比より僅かにリッチ側するとき)、アンモニア生成触媒は排気中のHC、CO成分を浄化するのみならず、排気中のNO_x、(NO_x)成分をNH₃とNO_x成分に転換する。

【0043】なお、排気の空気過剰率が、例えば0.95以下になると、酸素不足のために上記(4)から(6)の反応が生じにくくなるため、NH₃生成触媒では未反応のCO、HCが排出されるようになる場合が生じる。

【0044】

*、を還元する。

【0038】請求項17及び18に記載の発明では、請求項1、2、11、7、10、12、13、16の発明のアンモニア分解触媒は、排気中のアンモニアを吸収するアンモニア吸収成分を含むため、触媒温度が低下してアンモニア分解触媒でアンモニアを分解できない場合でも、排気中のアンモニアはアンモニア分解触媒に吸収され、アンモニア分解触媒下流側には流出しない。

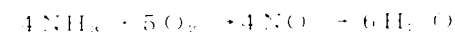
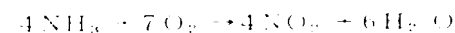
【0039】次に、上記各請求項中に記載されたアンモニア生成触媒の作用について説明する。還元雰囲気(排気、すなわち酸素濃度の低い排気)をアンモニア生成触媒に通過させると、排気中のHC((CH₂)_m)、CO、NO_x、(NO_x)成分の大部分は、アンモニア生成触媒上で以下の(1)から(3)の反応により分解される。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明の実施形態を説明するが、各実施形態の説明に入る前に、まず以下の各実施形態に共通して使用するアンモニア分解触媒について説明する。以下の各実施形態で使用するアンモニア分解触媒は、担体上に形成したアルミナ等のウォッシュコート層に、例えば、銅(Cu)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)等の元素周期表第4周期または第VII族に含まれる遷移元素の中から選ばれた1つ以上の物質を触媒成分として担持させたものが用いられる。

【0045】このアンモニア分解触媒は、担持した触媒成分により定まる所定の温度範囲(後述する最適温度範囲)では、酸化雰囲気の排気中に含まれるNH₃成分を略完全にN₂に転換、浄化する機能を有する。また、この最適温度範囲以上の触媒温度では、アンモニア分解触媒上で排気中のNH₃が酸化され、NO_xが触媒下流側に流出するようになる。

【0046】すなわち、最適温度範囲以上の触媒温度領域ではアンモニア分解触媒上で、



のNH₃の酸化反応が支配的になり、触媒を通過した排気中のNO_x、(NO_x)成分が増大する。

【0047】更に、上記最適温度範囲以下の触媒温度領域ではアンモニア分解触媒のアンモニア分解率は低下し、排気中のNH₃のうち、触媒を通過して下流側に流出するNH₃の量が増大する。図6は、このアンモニア分解触媒の温度による排気浄化特性の変化を模式的に示した図である。図6は、アンモニア分解触媒に一定の濃度のNH₃を含む酸化雰囲気のガスを供給した場合の触

媒出口に於けるガス中の NH_3 と NO_x との濃度と触媒温度との関係を示し、横軸は触媒温度、縦軸はガス中の各成分濃度をそれぞれ示し、図中実線は触媒出口 NH_3 濃度を、点線は触媒出口 NO_x 濃度を示している。

【0048】図6に示すように、触媒入口のガス中の NH_3 濃度を一定に保った場合、触媒温度が低い領域（図6、区間I）では、触媒出口の NH_3 濃度は略入口の NH_3 濃度と等しくなり、逆に NO_x 濃度は略ゼロとなっている。すなわち、ガス中の NH_3 はそのまま触媒を通過して下流側に流出する。また、区間Iより高い温度領域（図6、区間II）では温度の上昇とともに出口 NH_3 濃度は減少するが、出口 NO_x 濃度は略ゼロのまま変化しない。すなわち、この領域では温度の上昇とともに、触媒に流入する NH_3 のうち N_2 に転換される割合が増大する。

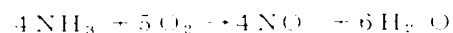
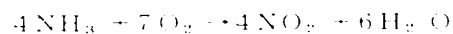
【0049】この状態で、更に温度が上昇すると（図6、区間III）、触媒出口では NO_x の濃度が略ゼロのまま NH_3 濃度が更に減少し、 NH_3 と NO_x との濃度はともに略ゼロの状態が生じる。すなわち、この温度範囲では、触媒に流入する NH_3 の略全量が NO_x を生成することなく N_2 に転換、浄化される。また、上記区間IIIより温度が上昇すると、触媒出口での NO_x 濃度が温度とともに増大し（図6、区間IV）、触媒に流入する NH_3 の全量が NO_x に転換されるようになる（図6、区間V）。

【0050】本明細書では、図6、区間IIIのようにアンモニア分解触媒に流入するガス中の NH_3 成分の略全量が N_2 に転換され、 NO_x を生成しない温度範囲を、アンモニア分解触媒の最適温度範囲と称している。この最適温度範囲は、通常の排気浄化触媒の使用温度領域に較べて比較的低温であり、例えば触媒成分として白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRh等を担持させた場合には約100℃～400℃の範囲である。（白金Ptでは、100℃から300℃の範囲が更に良好な温度範囲であり、100℃から250℃の範囲で特に良好な結果が得られる。またパラジウムPd、ロジウムRhの場合には150℃から400℃が更に良好な温度範囲であり、150℃から300℃では特に良好な結果が得られる。）また、クロムCr、銅Cu、鉄Fe等を担持させた場合には最適温度範囲は約150℃～650℃の範囲であり、150℃から500℃の範囲では更に良好な結果が得られる。

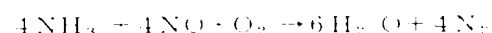
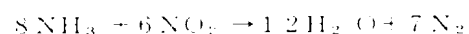
【0051】また、上記アンモニア分解触媒を排気流れ方向に見て後段に前記白金Pt等の貴金属系、前段に前記クロムCr等の卑金属系の触媒成分を担持するタンデム触媒として構成することにより、触媒全体として使用温度範囲を拡大することが可能となる。アンモニア分解触媒が上記の限られた温度範囲では、何故 NO_x を発生することなく流入するガス中の NH_3 を略完全に N_2 に転換し、それ以上の温度範囲では NH_3 を NO_x に転換

してしまうようになるのは、現在のところ完全には明らかになっていない。しかし、この理由は NH_3 分解触媒の最適温度範囲では以下の反応が生じるためと考えられる。

【0052】すなわち、触媒温度が最適温度範囲の領域では、上記 NH_3 の酸化反応



に加えて、



の脱硝反応が生じるようになり、酸化反応で生成された NO_x が排気中の NH_3 と反応し直ちに脱硝反応により分解される逐次反応が生じるため、結果として NH_3 の全量が N_2 に転換されるものと思われる。

【0053】一方、最適温度範囲より高い温度では、酸化反応が活発となり排気中の NH_3 のうち NO_x に転換されるものの割合が大きくなるため、上記脱硝反応が生じにくくなる。このため、最適温度範囲より高い温度では生成した NO_x が脱硝反応により還元されずにそのまま触媒から流出するようになる。また、最適温度範囲より低い温度では酸化反応が不活発になるため、 NO_x の生成量が減少して脱硝反応が生じにくくなる。このため、最適温度より低い温度では脱硝反応により NH_3 が消費されることなく触媒から流出するようになると思われる。

【0054】上述のように、アンモニア分解触媒の最適温度領域は、 NH_3 の酸化反応が脱硝反応とバランスして、生成された NO_x 成分が直ちに逐次反応により NH_3 と反応、還元されるような温度領域と考えられる。このため、最適温度領域は触媒の酸化力（及び酸化力の温度変化特性）により定まることになり、前述のように白金Pt等の酸化力の強い触媒を使用した場合には、クロムCr等の比較的酸化力の弱い触媒を使用した場合に較べて最適温度領域が低温側になる傾向を示すようになったものと考えられる。

【0055】上述のように、現在のところ理由は完全には解明されていないが、実際にアンモニア分解触媒を上記最適温度で使用すると、酸化雰囲気中のガス中の NH_3 が略完全に N_2 に転換されることが確認されている。また、これに関連して、上記最適温度範囲でアンモニア分解触媒を使用した場合に以下のことが確認されている。

【0056】①アンモニア分解触媒に流入する排気は酸化雰囲気（すなわち、理論空燃比よりリーン）になっている。排気中の NH_3 は完全に N_2 に転換され、流入する排気空燃比のリーンの程度には影響を受けない。

②アンモニア分解触媒に流入する排気中に NH_3 とともに NO_x が含まれている場合、アンモニア分解触媒で NH_3 とともに NO_x も浄化され、触媒出口での NO_x 濃度は略ゼロになる。この場合、触媒に流入する排気中の

17

NH_3 と NO_x または NO との量の比は、前述の脱硝反応における当量比（4：3または1：1）になっている必要はない。流入排気中の NO_x と NH_3 とを還元するために必要な量より NH_3 の量が多く含まれていれば、排気中の NO_x （ NO_2 、 NO ）は完全に浄化される。また、前述のように、排気空燃比がリーンであれば、余剰の NH_3 はアンモニア分解触媒により完全に浄化されるため、余剰の NH_3 が触媒下流側に流出することはない。

【0057】ただし、触媒に流入する排気中に NH_3 と NO_x との両方が含まれている場合には、図6に示した触媒出口での NO_x 濃度が増大する区間（図6、区間ⅠV）は、触媒に流入する排気中に NH_3 のみが含まれている場合に較べてより低温側から開始するようになり、最適温度範囲は狭くなる。これは、触媒に流入する排気中に既に NO_x が含まれている場合には、高温領域での NH_3 の酸化による NO_x の生成に加えて、排気とともに触媒に流入する NO_x が存在することになり、 NH_3 の不足が生じやすくなるためである。従来、排気中の NH_3 と NO_x とに脱硝反応を生じさせる脱硝触媒としては、酸化バナジウム、チタニア（ V_2O_5 、 TiO_2 ）系の触媒などが知られているが、脱硝触媒で NH_3 と NO_x とを過不足なく反応させ、余剰の NH_3 や NO_x が触媒下流側に流出しないようにするためには排気中の NH_3 と NO_x との量の比を厳密に脱硝反応における当量比に調整する必要がある。すなわち、排気中に NO_x と NO との両方が含まれる場合、 NH_3 の量は排気中の NO_x の4/3倍と NO の1倍との合計に厳密に調整する必要がある。これに対して、上記アンモニア分解触媒では、 NH_3 の量が排気中の NO_x （ NO_2 と NO ）量に対して上述の等量比以上であり、かつ流入する排気空燃比がリーンであれば、排気中の NO_x と NH_3 との両方が完全に浄化され、触媒下流側に流出することがない点が大きく相違している。

【0058】③アンモニア分解触媒に流入する排気中に H_2O 、 CO 成分が含まれている場合でも、排気空燃比がリーンであれば排気中の H_2O 、 CO 成分はアンモニア分解触媒により酸化され、触媒下流側には流出しない。ところで、上述のようにアンモニア分解触媒は最適温度範囲ではアンモニアを完全に分解するが、図6で説明したように最適温度範囲より低い温度領域では、排気中の NH_3 が浄化されずに触媒下流側に流出するようになる。

【0059】一方、酸性無機成分（ゼオライト、シリカ（ SiO_2 ）、シリカアルミナ（ $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、チタニア等のブレンド酸、及び銅（ Cu ）、コバルト（ Co ）、ニッケル（ Ni ）、鉄（ Fe ）等の遷移金属の化合物等のルイス酸を含む）は NH_3 を吸着し、特に温度が比較的低い領域ではアンモニアを良く吸着することが知られている。そこで、アンモニア分解触媒に上記の酸性無機成分を担持させるか、或い

18

は上記酸性無機成分を含む材料で多孔質を形成して担体自体として使用するようにすると、最適温度範囲より低い温度領域では流入する排気中の NH_3 の運動分が触媒担体に吸着され、最適温度範囲より低い温度領域では触媒下流側に流出する未浄化の NH_3 の量を低減することができる。また、これらの酸性無機成分に吸着された NH_3 は、排気中の NH_3 濃度が低下すると放出され、アンモニア分解触媒により分解されるので、排気温度が変動するような場合には上記のような酸性の担体を使用することにより全体として NH_3 の浄化効率を向上させることができる。

【0060】次に、上記アンモニア分解触媒を用いた本発明の実施形態について説明する。図1は、本発明を内燃機関の排気浄化に適用した場合の概略構成を示す全体図である。図1において、1は内燃機関本体、2は機関1の排気通路、3は排気通路2に配置された三元触媒、5は三元触媒3下流側の排気通路に配置されたマフラを示す。また、7はアンモニア分解触媒、9はマフラ5とアンモニア分解触媒7との間の排気通路に二次空気を供給する二次空気供給装置を示している。

【0061】三元触媒3としては、アルミナ等の担体に白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRh等の貴金属触媒成分、セリウムCe等の助触媒成分等を担持させた公知のものが使用される。三元触媒3は、流入する排気空燃比が理論空燃比近傍にあるときには排気中の HC 、 CO 、 NO_x の3成分を高効率で浄化する。また、流入する排気空燃比が理論空燃比よりリッチ側になると、排気中の NO_x の略全量を還元するが、その際前述した(4)から(7)の反応により NO_x の一部を NH_3 に転換する。すなわち、三元触媒3は理論空燃比よりリッチ側の空燃比ではアンモニア生成触媒としての機能を有する。

【0062】マフラ5は、例えば排気ガスを膨張させて音圧を低下させる拡張型のものが使用される。本実施形態では、マフラ5は排気ガスの消音とともに排気温度を低下させるために使用される。また、マフラ5は比較的熱容量が大きいため、マフラ5を設けることにより、機関1の運転条件変化による排気温度変動があった場合でもマフラ出口の排気温度は小さくなる。

【0063】アンモニア分解触媒7は、前述したように最適温度範囲で酸性雰囲気中の排気中の NH_3 成分を略完全に浄化するが最適温度範囲より低い温度領域では NH_3 を完全に浄化することはできず、低温領域では触媒7下流側に未浄化の NH_3 が流出する可能性がある。このため、上記最適温度範囲より低い温度領域で未浄化の NH_3 が触媒7下流側に流出することを防止するため、アンモニア分解触媒7の担持成分として前述の無機酸性成分を使用したり、アンモニア分解触媒7の担体を上記無機酸性成分を含む材料で形成するようにしても良い。

【0064】二次空気供給装置9は、エアポンプ等の吸入空気源9aから供給される空気を、遮断弁11を介し

に、

20

アンモニア分解触媒7の下流側排気通路内に噴射する
 二次空気を有している。また、後述するように遮断弁
 11の代わりに二次空気供給量を調節可能な流量制御弁
 を使用するようにしても良い。本実施形態では、機関1
 は理論空燃比近傍の空燃比で運転される。前述のよう
 に、理論空燃比近傍の空燃比では三元触媒3は排気中の
 H₂C、CO、NO_x、成分を高い浄化効率で浄化するた
 め、通常は三元触媒3下流側の排気にはH₂C、CO、NO_x、
 成分は殆ど含まれない。しかし、機関1の空燃比を
 理論空燃比近傍に制御していると空燃比が僅かに変動し
 て理論空燃比よりリッチ側になったような場合には三元
 触媒3で排気中のNO_xの一部がNH₃に転換され、三元
 触媒3下流側に微量のNH₃が流出する場合がある。

【0065】本実施形態では、上記により生成されたNH₃
 を下流側のアンモニア分解触媒7を用いて浄化する
 ようにしている。三元触媒3を出た排気は、マフラー5
 を通過後、二次空気供給装置9により二次空気を供給され
 た状態でアンモニア分解触媒7に流入する。通常、機関
 1出口の排気温度はアンモニア分解触媒の最適温度範囲
 より高い温度となっているが、排気通路2の壁面からの
 熱放散とマフラー5による冷却効果とにより、排気は温度
 が低下した状態でアンモニア分解触媒7に到達する。本
 実施形態では、機関1の排気温度が最大になる条件下で
 もアンモニア分解触媒7に到達する排気の温度がアンモ
 ニア分解触媒7の最適温度範囲内になるように、機関1
 からアンモニア分解触媒7までの排気通路長さとマフラー
 5のサイズとを決定している。

【0066】これにより、触媒7に流入する排気温度は
 機関運転条件の変動にかかわらず最適温度範囲内に維持
 される。また、本実施形態では機関1は理論空燃比近傍
 で運転されるため、三元触媒3出口の排気空燃比も理論
 空燃比近傍となる。このため、本実施形態では二次空気
 供給装置9によりアンモニア分解触媒7に流入する排気
 に二次空気を供給し、排気空燃比をリーン（酸化雰囲気）
 としている。前述のように、アンモニア分解触媒7
 は流入する排気空燃比がリーンであれば、リーンの程度
 （空燃比）にかかわらず排気中のNH₃を浄化すること
 ができる。そこで、本実施形態では二次空気供給装置
 から供給する二次空気の量は、機関空燃比がリッチ側に
 変動した場合でもアンモニア分解触媒7に流入する排気
 の空燃比を十分にリーン側に維持できるような量に設定
 すれば良い。二次空気の量を厳密に制御する必要はない。

【0067】これにより、アンモニア分解触媒7には、
 常に最適温度範囲でリーン空燃比の排気が供給されるこ
 とになるため、三元触媒3でNH₃が生成された場合でも
 排気中のNH₃は完全に除去され、外部に放出されるこ
 とがない。また、機関空燃比がリッチ側に変動すると
 三元触媒3でのH₂C、CO成分の浄化率が低下するが、
 三元触媒3下流側に流出した排気中のH₂C、CO成分も

アンモニア分解触媒7により浄化されるため、機関空燃
 比がリッチ側に変動した場合の排気性能の悪化が防止さ
 れる。

【0068】なお、本実施形態では排気通路と壁面から
 の放熱とマフラー5により触媒7に流入する排気の温度
 を最適温度範囲内になるように低下させているが、マフ
 ラー5に代えて、或いはマフラー5に加えて排気通路（排気
 管）外壁に放熱フィンを設けたり、排気通路外壁に冷却
 水通路を設けて冷却効果を高めるようにしても良い。ま
 た、二次空気供給装置9の遮断弁11の代わりに二次空
 気供給量を調節可能な流量制御弁を用いて、機関排気温
 度に応じて二次空気量を調節することによりアンモニア
 分解触媒7に流入する排気温度を調整するようにしても
 良い。

【0069】更に、アンモニア分解触媒入口の排気温度
 を検出する温度センサ、またはアンモニア分解触媒7の
 触媒床温度を検出する温度センサを設け、触媒入口排気
 温度または触媒床温度に基づいて触媒温度が最適温度範
 囲内になるように二次空気量や排気通路冷却用の冷却水
 量を制御するようにしても良い。次に、図7を用いて本
 発明の別の実施形態について説明する。

【0070】前述の実施形態では、機関1は理論空燃比
 近傍で運転されているため、機関1の運転空燃比が外乱
 等により理論空燃比よりリッチ側になる場合が生じる。
 このような場合には、前述の(4)から(6)の反応が生じ
 ないため、三元触媒3ではNH₃が生成されなくなる。
 また、排気空燃比が理論空燃比よりリッチ側になると前
 述の(3)の反応が生じにくくなるため三元触媒の排気中
 のNO_xの浄化率も低下する。このため、アンモニア分
 解触媒にはNO_xを含みNH₃を含まない排気が流入す
 るようになる。このような場合にはアンモニア分解触媒
 ではNO_xが浄化されずにそのまま下流側に流出するよ
 うになるおそれがある。本実施形態では、上記の問題を
 解決するために三元触媒とアンモニア分解三元触媒との
 間の排気通路にリーン雰囲気中で排気中のNO_xを吸収す
 るNO_x吸収剤、またはリーン雰囲気下で排気中のNO_x
 を還元浄化可能なNO_x選択還元触媒を設計している。

【0071】図7は、本実施形態を説明する図1と同様
 な図である。図7において、図1と同じ参照符号を付し
 たものは図1と同様な要素を示している。図7におい
 て、参照符号8で示すのは、三元触媒3とアンモニア分
 解触媒7との間の排気通路2に配置されたNO_x吸収剤
 又はNO_x選択還元触媒である。なお、図7では、NO_x
 吸収剤8（又はNO_x選択還元触媒8）は三元触媒3
 とマフラー5との間の排気通路1に配置されているが、
 NO_x吸収剤8（又はNO_x選択還元触媒8）はマフラー
 5とアンモニア分解触媒7との間に配置しても良い。

【0072】後に詳述するように、NO_x吸収剤は排気
 空燃比が理論空燃比よりリッチ側であるときに通過する排
 気中のNO_xを吸収し、排気空燃比が理論空燃比よりリ

21

リッチになったときに吸収した NO_x を放出する NO_x の吸放出作用を行う。また、 NO_x 選択還元触媒は、排気空燃比が理論空燃比よりリッチであっても排気中の NO_x を選択的に還元する NO_x の選択還元作用を有している。このため、本実施形態では、運転条件の変化や外乱により機関1の運転空燃比がリーン側になった場合でも、三元触媒3で NH_3 に転換されずに下流側に流出する NO_x は NO_x 吸収剤8で吸収され、または NO_x 選択還元触媒8で選択的に還元されるため、アンモニア分解触媒7に流入する排気には NO_x が含まれなくなる。従って、機関1の運転空燃比が理論空燃比よりリーン側になった場合であっても、 NO_x を含み NH_3 を含まない排気がアンモニア分解触媒7に流入することはないため、 NO_x が大气に放出されることがない。

【0073】なお、 NO_x 吸収剤に吸収された NO_x は、機関1の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側になったときに放出されるが、機関1の運転空燃比がリッチ側になると三元触媒3では NH_3 が生成されるようになるため、アンモニア分解触媒7には NH_3 と NO_x との両方を含む排気が流入するようになり、アンモニア分解触媒7上で NH_3 と NO_x との両方が分解されるようになる。

【0074】また、後述するように NO_x 選択還元触媒8は、排気空燃比がリーンであるときに排気中の NO_x を NH_3 、 HC 、 CO 成分と反応させて還元する。このため、 NO_x 選択還元触媒8が NO_x を還元するためには、 NH_3 、 HC 、 CO 等の成分が必要となる。 NO_x 選択還元触媒8は、機関1の運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側になったときに、機関から排出される HC 、 CO 及び三元触媒3で生成される NH_3 を吸蔵しておき、機関の運転空燃比が理論空燃比よりリーンになったときにこれら吸蔵した成分を用いて NO_x を選択的に還元する。

【0075】なお、本実施形態では機関1は理論空燃比近傍で運転されていたが、図7と同一の構成を用いて、理論空燃比近傍以外で運転される機関の排気を浄化することができる。例えば、機関運転空燃比が理論空燃比よりリッチ側とリーン側とに変動する場合であって、運転空燃比の全体としての平均が理論空燃比よりリーン側になるような場合にも上記と同一の作用で排気中の NO_x の浄化を行うことができる。すなわち、この場合も、機関がリーン空燃比で運転されるときには、排気中の NO_x を NO_x 吸収剤8または NO_x 選択還元触媒8を用いて排気から除去し、機関がリッチ空燃比で運転されるときに NO_x 吸収剤8から放出される NO_x をアンモニア分解触媒7上で NH_3 と反応させて還元させ、または NO_x 選択還元触媒8に NH_3 、 HC 、 CO 成分を供給することになる。

【0076】また、図7の実施形態では NO_x 吸収剤8はアンモニア分解触媒7とは別個に排気通路2上に配置

22

されているが、後述するようにアンモニア分解触媒7に NO_x の吸放出作用を行わせることも可能である。すなわち、後述する NO_x 吸収剤8がアンモニア分解触媒7を構成するアンモニア分解触媒7の担体にアンモニア分解触媒成分とともに担持させるようにすることにより、アンモニア分解触媒7自体に図7の NO_x 吸収剤8の機能を付与し、図7の場合と同様な排気浄化を行うことができる。この場合の排気浄化装置構成は図1のものと同一（但し、この場合には図1のアンモニア分解触媒7に NO_x 吸収剤成分が担持される）であるため、この実施形態の説明は省略する。

【0077】なお、 NO_x 吸収剤、 NO_x 選択還元触媒については後に詳述する。次に、本発明の別の実施形態について説明する。図1の実施形態では、機関1は理論空燃比近傍で運転されていたが、本実施形態では機関1を理論空燃比よりややリッチ側の空燃比（例えば空気過剰率 λ で0.95から0.98程度の空燃比）で運転する点が図1の実施形態と相違する。なお、本実施形態の構成自体は図1と同一であるので、以下に本実施形態について図1を参照して説明する。

【0078】図1の実施形態では、機関空燃比を理論空燃比近傍に制御しているため、運転条件の変動により機関空燃比がリッチ側に変動する場合のみならず、一時的にリーン側に変動する場合も生じる。機関空燃比がリーン側に変動すると三元触媒3では NO_x 成分の浄化率が低下するため、三元触媒3下流側には NO_x 成分を含む排気が流出する。また、排気空燃比が理論空燃比よりリーン側では三元触媒3は殆ど NH_3 を生成しないため、アンモニア分解触媒7では排気中の NO_x を浄化することができなくなる。

【0079】本実施形態では、この事態を防止するため、機関1の運転空燃比を理論空燃比よりややリッチ側に制御し、空燃比が多少変動した場合でも機関1が理論空燃比よりリーン側で運転されることがないようにしている。このため、本実施形態では通常の運転中も三元触媒3により NH_3 が生成され、また三元触媒3を通過する未浄化の HC 、 CO 成分が増大することになるが、上述した実施形態と同様に三元触媒3で生成された NH_3 と未浄化の HC 、 CO 成分は NH_3 分解触媒7で完全に浄化されるので、これらの成分が外部に放出されることが防止される。このため、本実施形態によれば機関1の排気性状を常に良好に保つことが可能となる。

【0080】次に図2を用いて本発明の他の実施形態を説明する。図2において図1と同一の参照符号を付したものは、図1の実施形態と同様な要素を示している。図2の実施形態では、アンモニア分解触媒7下流側の排気通路に流入する排気空燃比がリーンのときに排気中の NO_x 成分を吸収する NO_x 吸収剤8を配置している点が図1の実施形態と相違している。

【0081】 NO_x 吸収剤8は例えばアルミナを担体と

22

し、この担体には例えば白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRh、セリウムCe、のような貴金属、バリウムBa、カルシウムCa、のようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムY、のような希土類から選ばれた少なくとも一つの成分と、白金Ptのような貴金属とを担持したものである。NO、吸収剤は排気空燃比がリーンになると、排気中のNO、(NO₂)、(NO)を硝酸イオンNO₃⁻の形で吸収する性質を有している。

【0082】すなわち、担体上に白金Pt及びバリウムBaを担持させた場合を例にとりて説明すると、流入排気中の酸素濃度が増大すると（すなわち排気空燃比がリーンになると）、これら酸素が白金Pt上にO₂またはO₂⁻の形で付着し、排気中のNOは白金Pt上のO₂またはO₂⁻と反応し、NO₂となる。また、流入排気中のNO₂及び上記により生成したNO₂は白金Pt上で更に酸化されつつ吸収材中に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら硝酸イオンNO₃⁻の形で吸収剤内に拡散する。このため、リーン空燃比で排気中のNO₂がNO₂吸収剤8内に吸収されるようになる。

【0083】また、流入排気中の酸素濃度が大幅に低下すると（すなわち、排気空燃比がリッチになると）、白金Pt上でのNO₂生成量が減少するため、反応が逆方向に進むようになり、吸収剤内の硝酸イオンNO₃⁻はNO₂の形で吸収剤から放出されるようになる。この場合、排気中にNH₃、CO等の還元成分やH₂、CO₂等の成分が存在すると白金Pt上でこれらの成分によりNO₂が還元される。

【0084】すなわち、NO₂吸収剤8は流入する排気空燃比がリーンになると排気中のNO₂を吸収し、流入する排気空燃比がリッチになると吸収したNO₂を放出、還元するNO₂の吸放出作用を行う。図6を用いて説明したように、アンモニア分解触媒7は最適温度範囲より高い温度領域では流入する排気中のNH₃をNO_xに転換するようになる。このため、機関1の排気温度が極めて高くなり、マフラー5等の温度維持手段ではアンモニア分解触媒7に流入する排気の温度を十分に低下させることができなくなるような状態が生じると、アンモニア分解触媒7でNO₂が生成され、触媒下流側に流出するおそれがある。本実施形態では、アンモニア分解触媒7下流側の排気通路にNO₂吸収剤8を配置したことにより、アンモニア分解触媒7でNO₂が生成されたような場合でも、生成したNO₂はNO₂吸収剤8に吸収され、NO₂が外部に放出されることがない。このため、本実施形態によれば機関1が高負荷で運転されるような場合でもNO₂が外部に放出されることがなく、常に排気性状を良好に維持することが可能となる。

【0085】次に、上記実施形態とは別の実施形態について説明する。本実施形態では、図2のNO₂吸収剤8の代わりにアンモニア分解触媒7下流側にNO₂選択還元触媒を配置した点が図2の実施形態と相違しており、

23

他の点は図2の実施形態の構成と同一であるので以下説明は図1を参照して行う。NO₂選択還元触媒は、例えばセレンSe、Sb、Sn、Cu等の金属をゼオライトで担持させたもの、或いはモリブデン等のゼオライトに白金Pt等の貴金属を担持させたものが使用される。このNO₂選択還元触媒は、排気中のNH₃、H₂、CO成分等をゼオライトの多孔質細孔内に吸着し、このNH₃、H₂、CO成分により酸化還元気下でも排気中のNO₂成分を選択的に還元浄化することが可能なNO₂の選択還元作用を有する。

【0086】すなわち、本実施形態では、図2のアンモニア分解触媒7下流側に配置されたNO₂選択還元触媒8は、低温時にアンモニア分解触媒を通過するNH₃や排気中のH₂、CO成分を吸着するとともに、高温時にアンモニア分解触媒で生成されるNO₂を選択的に還元浄化する。これにより、本実施形態においても上述のNO₂吸収剤8を用いた実施形態と同様機関1が高負荷で運転されるような場合にもNO₂が外部に放出されることがなく、常に排気性状を良好に維持することが可能となる。なお、図2の実施形態ではNO₂吸収剤8をアンモニア分解触媒7とは別に排気通路に配置しているが、アンモニア分解触媒7の担体にアンモニア分解触媒成分とともにアルカリ土類、アルカリ金属等のNO₂吸収剤成分を担持させるようにして、アンモニア分解触媒7自体にNO₂吸収剤としての機能を持たせるようにすることも可能である。次に図3を用いて本発明の他の実施形態について説明する。図3においても、図1と同一の参照符号は図1のものと同様の要素を表している。

【0087】本実施形態では、図1の実施形態とは異なり排気通路2にはマフラー5等の冷却用装置は特に設けられていない。また、排気通路2の三元触媒3下流側には複数のアンモニア分解触媒（図3では3つ）7a～7cが等位置されており、各アンモニア分解触媒7a～7cの入口側排気通路には、それぞれのアンモニア分解触媒に流入する排気に二次空気を供給するために二次空気供給ノズル10a～10cが設けられている。

【0088】また、図3に30で示すのは機関1の制御を行う制御回路である。制御回路30は公知の形式のマイクロコンピュータとして構成され、機関への燃料供給量、点火時期等の基本制御を行う他、本実施形態では後述するように機関排気温度に応じて、アンモニア分解触媒に二次空気を供給するノズルを切り換える選択手段としての機能を有している。これらの制御のため、制御回路30には、機関吸気量、回転数等の運転条件データがそれぞれ異なるセンサから入力されている。また、制御回路30は遮断弁11a～11cに接続され、これらの遮断弁の作動を制御している。

【0089】機関運転中、機関1からの排気は排気通路2を流れるにつれて排気通路壁面からの放熱等により温度が低下する。このため、本実施形態のようにアンモニ

50

25

ア分解触媒 7a～7c を排気通路に直列に配置した場合、アンモニア分解触媒 7a から 7c はそれぞれ異なる温度になる。従って、機関運転中アンモニア分解触媒 7a から 7c はそれぞれ異なる温度に維持されることになる。本実施形態では、機関 1 の全部の運転領域において、アンモニア分解触媒 7a から 7c のいずれかが 1 つ以上が前述の最適温度範囲になるように、各アンモニア分解触媒 7a～7c までの排気通路長さを設定してある。すなわち、機関運転中常に、アンモニア分解触媒 7a から 7c のいずれか 1 つ以上は最適温度範囲に維持されている。

【0090】制御回路 30 は、機関運転状態からアンモニア分解触媒 7a～7c のいずれが最適温度範囲になっているかを判定し、最適温度範囲になっているアンモニア分解触媒の入口側排気通路に二次空気を供給するノズルの遮断弁を開弁する。なお、アンモニア分解触媒 7a～7b のいずれが最適温度範囲にあるかは、機関排気温度（機関負荷）、排気流量（機関回転数）に応じて変化するため、本実施形態では、予め実際の機関を用いて機関負荷、回転数を変化させて各アンモニア分解触媒 7a～7b の温度を計測し、機関負荷、回転数等の各運転条件の組合せに応じて二次空気を供給するアンモニア分解触媒（最適温度範囲内になっている触媒）を制御回路 30 に記憶させている。制御回路 30 は運転中の機関負荷（機関 1 回転当たりの吸入空気量）、回転数に基づいて上記により記憶したデータから二次空気を供給するノズルを決定し、そのノズルの遮断弁を開弁する。

【0091】本実施形態によれば、最適温度範囲にあるアンモニア分解触媒を選択してアンモニアの浄化を行うようにしたため、機関排気温度の変動にかかわらず常に排気性状を良好に維持することが可能となる。また、アンモニア分解触媒成分のうち、白金 Pt、ロジウム Rh、パラジウム Pd 等の貴金属は、最適温度より高い温度領域では三元触媒としての作用をも発揮する。このため、上流側のアンモニア分解触媒（例えば 7a、7b）にこれらの触媒成分を使用すれば、機関排気温度が高く上流側のアンモニア分解触媒温度が最適温度より高くなっている場合には上流側のアンモニア分解触媒を三元触媒として作用させ三元触媒 3 の補助触媒として使用し、最適温度範囲にある上流側のアンモニア分解触媒で排気中の NH_3 、 NO_x 等を浄化するようにすることができる。

【0092】なお、本実施形態では、アンモニア分解触媒を排気通路に 3 つ配置した場合について説明したが、アンモニア分解触媒の数は 3 つに限定されるわけではなく、機関の種類、排気系の構成に応じて 2 つまたはそれ以上の数とすることができる。また、各アンモニア分解触媒に使用する触媒成分は全て同一の成分としてもよいし、各々異なる触媒成分を使用するようにしてもよい。

【0093】更に、本実施形態においても図 1 の実施形

26

態におけるように、300℃ 等のような冷却装置を補助的に使用することもできるのは、いまでもない。また、本実施形態では、制御回路 30 は機関運転状態に基づいて、最適温度範囲にあるアンモニア分解触媒を選択しているが、各アンモニア分解触媒入口、または各アンモニア分解触媒の触媒床に温度センサを設け、検出した温度に基づいて最適温度範囲にあるアンモニア分解触媒を選択するようにすることも可能である。

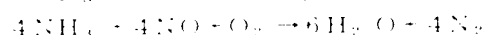
【0094】次に、図 4 を用いて本発明の更に別の実施形態を説明する。上述の実施形態では、いずれも理論空燃比近傍または理論空燃比以下の空燃比で運転される機関に本発明を適用した場合について説明したが、図 4 では本発明を理論空燃比以上の空燃比で運転される機関（リーンバーンエンジン）に適用した場合について説明する。

【0095】図 4 において、41 は理論空燃比以上の空燃比で運転されるリーンバーンエンジン、42 はエンジン 1 の排気通路、45 は排気通路 42 に配置された、図 1 のマフラ 5 と同様のマフラ 45、47 はアンモニア分解触媒を示している。また、本実施形態では、図 1 の二次空気供給装置 9 の代わりに、ノズル 50、遮断弁 51、 NH_3 ボタン等の NH_3 供給源 49 を備えたアンモニア供給装置 49 が設けられている。

【0096】本実施形態では、リーンバーンエンジン 41 からの酸化窒素気（リーン空燃比）の排気は、図 1 の実施形態と同様マフラ 45 等により冷却され、前述の最適温度範囲内になってアンモニア分解触媒 47 に流入する。また、この排気にはアンモニア分解触媒 47 上流側でアンモニア供給装置 49 から NH_3 が供給される。リーンバーンエンジン 41 からの排気には比較的多量の NO_x が含まれているが、本実施形態では上記の構成によりアンモニア分解触媒 47 に流入する排気は最適温度範囲の酸化窒素気に調整され、さらに排気中には NH_3 が添加される。前述のように酸化窒素気下の最適温度範囲ではアンモニア分解触媒 47 は流入する排気中の NH_3 と NO_x との両方を略完全に浄化する。

【0097】三元触媒の NO_x 浄化率は排気が酸化窒素気（リーン空燃比）になると急激に低下するため、リーンバーンエンジンの排気中の NO_x を三元触媒を用いて浄化することはできず、リーンバーンエンジンの排気中の NO_x を浄化することは従来困難であったが、本実施形態によれば、リーンバーンエンジンからの排気中の NO_x を効率的に浄化することが可能となっている。

【0098】従来、酸化窒素気の排気中の NO_x を浄化するために、排気に NH_3 を添加して酸化バナジウム、チタニア (V_2O_5 、 Ti_2O_3) 系等の脱硝触媒と接触させ、



の脱硝反応により NO_x と NH_3 とを浄化する方法が知

27

られているが、上記脱硝触媒を使用して脱硝反応により NO_x と NH_3 とを浄化する場合、 NH_3 と NO_x の量を厳密に当量比(1:3または1:1)に調整する必要がある。

【0109】ところで、実際の機関では排気中の NO_x 濃度は機関運転状態に応じて大幅に変動するため、排気中の NO_x 濃度に応じて NH_3 の量を厳密に調整することは困難である。このため、上記脱硝触媒を機関排気の浄化に使用すると、 NH_3 添加量の不足による未浄化の NO_x の流出や、逆に過剰な NH_3 添加により余剰 NH_3 が流出したりする場合が生じる。

【0100】前述のように、最適温度範囲でアンモニア分解触媒を使用した場合には、触媒に流入する排気の空燃比がリー(酸化雰囲気)であれば NH_3 は浄化されるため、本実施形態の NH_3 添加量は排気空燃比がリーに維持される範囲であれば前述の当量比よりも多くても余剰の NH_3 が触媒下流側に流出することはない。このため、本実施形態によれば NH_3 添加量を厳密に調整する必要がなく、制御が容易であり、かつ NO_x と NH_3 との外部への流出を完全に防止できる効果がある。

【0101】図5は、図3と同様、複数のアンモニア分解触媒(47a~47c)と、各アンモニア分解触媒入口の排気に NH_3 を供給するアンモニア供給ノズル(50a~50c)を排気通路42に設け、機関運転中に最適温度範囲にあるアンモニア分解触媒に NH_3 を供給するようにした例である。本実施形態においても、制御回路30は、機関41の運転状態に基づいて、最適温度範囲にあるアンモニア分解触媒を選択し、その触媒入口のアンモニア供給ノズルから NH_3 を供給する。本実施形態の作用は図3に示したものと略同様であるため、こ

こでは詳細な説明は省略する。

【0102】

【発明の効果】各請求項に記載の発明によれば、 NH_3 を含む排気を酸化雰囲気下の所定の温度範囲でアンモニア分解触媒に接触させるようにしたことにより、排気中の NH_3 を略完全に N_2 に転換、浄化し、排気性状を向上させることができるという共通の効果を生ずる。また、上記所定の温度範囲は、従来排気浄化触媒を使用する温度領域に比較して低温であるため、触媒の耐久性が向上するという共通の効果をも得ることができる。

【0103】請求項2に記載の発明によれば、内燃機関の排気中の窒素酸化物を一旦 NH_3 に転換し、次いでアンモニア分解触媒で処理するようにしたことにより、上記共通の効果に加えて、内燃機関の排気中の窒素酸化物を完全に浄化することができるという効果を生ずる。請求項3に記載の発明では、請求項2において内燃機関を理論空燃比近傍の空燃比で運転するとともにアンモニア生成触媒として三元触媒を使用するようにしたことにより、上記共通の効果に加えて、通常時には三元触媒により良好な排気浄化が得られ、排気空燃比がリッチ空燃比

28

側に変動した場合でも、三元触媒で生成されたアンモニアが外部に流出することを防止できるという効果を生ずる。

【0104】請求項4に記載の発明では、請求項2において内燃機関を理論空燃比以下の空燃比で運転するとともにアンモニア生成触媒として三元触媒を使用するようにしたことにより、排気中の NO_x は三元触媒により N_2 と微量の NH_3 とに転換される。この NH_3 は下流側のアンモニア分解触媒により浄化されるため、上記共通の効果に加えて、機関から排出される NO_x を完全に浄化することが可能となる効果を生ずる。

【0105】請求項5と請求項6とに記載の発明では、請求項2においてアンモニア生成触媒とアンモニア分解触媒との間に NO_x 吸収剤、或いは NO_x 選択還元触媒を配置することにより、上記共通の効果に加えて、何らかの原因でアンモニア生成触媒に接触する排気が酸化雰囲気となった場合でも NO_x を含む排気がアンモニア分解触媒から流出することを防止できるという効果を生ずる。

【0106】請求項7に記載の発明では、アンモニア分解触媒に流入する排気を酸化雰囲気に調整する酸素供給手段と、アンモニア分解触媒に流入する排気温度を所定の温度領域に維持する温度維持手段とを設けたため、上記共通の効果に加えて機関の運転条件により排気温度が変動した場合でも排気中のアンモニア分解触媒を完全に浄化することが可能となる効果を生ずる。

【0107】請求項8と請求項9とに記載の発明では、請求項7において、アンモニア分解触媒下流側の排気通路に NO_x 吸収剤或いは NO_x 選択還元触媒を配置したことにより、上記共通の効果に加えて、排気温度の変動幅が温度維持手段の能力を越えたためにアンモニア分解触媒に流入する排気温度が所定温度領域より高くなったような場合にも、アンモニア分解触媒で生成された NO_x が外部に放出されることを防止できるという効果を生ずる。

【0108】請求項10に記載の発明では、排気通路に複数のアンモニア分解触媒を配置し、機関運転中に所定の温度領域にあるアンモニア分解触媒を選択して使用するようにしたことにより、上記共通の効果に加えて、排気温度の変動にかかわらず排気中のアンモニアを完全に浄化することができるという効果を生ずる。請求項11に記載の発明では、窒素酸化物を含む燃焼排気にアンモニアを添加し、窒素酸化物とアンモニアとをアンモニア分解触媒で浄化するようにしたことにより、上記共通の効果に加えて、アンモニア添加量を厳密に制御することなく排気中の窒素酸化物を完全に浄化することができるという効果を生ずる。

【0109】請求項12に記載の発明では、理論空燃比より高い空燃比で運転される内燃機関の排気にアンモニアを供給し、所定温度範囲でアンモニア分解触媒に接

29

させるようにしたことにより、上記共通の効果に加えて、従来困難であったリーン空燃比の排気中の NO_x を完全に浄化することが可能となるという効果を奏する。

請求項 13 に記載の発明では、理論空燃比より高い空燃比で運転される内燃機関の排気通路にアンモニア分解触媒を直列に複数配置し、所定温度領域にあるアンモニア分解触媒を選択してアンモニアを供給するようにしたことにより、上記共通の効果に加えて、機関運転状態の変化による排気温度の変動にかかわらず、リーン空燃比の排気中の NO_x を完全に浄化することが可能となるという効果を奏する。

【0110】請求項 14 に記載の発明では、アンモニア分解触媒にアンモニア吸蔵機能を持たせたことにより、機関が理論空燃比よりリーン側の運転空燃比で運転される場合にも、排気中の NO_x を浄化することが可能となるという効果を奏する。請求項 15 に記載の発明では、アンモニア生成触媒とアンモニア分解触媒との間に NO_x 、吸収剤を配置したことにより、機関が理論空燃比よりリーン側の運転空燃比で運転される場合にも、排気中の NO_x を浄化することが可能となるという効果を奏す

る。

【0111】請求項 16 に記載の発明では、アンモニア分解触媒に NO_x の吸放出機能を持たせたことにより、機関が理論空燃比よりリーン側の運転空燃比で運転される場合にも、排気中の NO_x を浄化することが可能となるという効果を奏する。請求項 17 から 21 に記載の発明では、アンモニア分解触媒は NH_3 を吸収するアンモニア吸収成分を含むため、上記共通の効果に加えてアン

30

モニア分解触媒温度が所定温度範囲以下の温度になった場合でも、浄化の NH_3 が触媒下流側に放出することを防止することが可能となるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を内燃機関の排気系に適用した実施形態の概略構成を示す全体図である。

【図 2】本発明の図 1 とは別の実施形態を説明する図である。

【図 3】本発明の図 1 とは別の実施形態を説明する図である。

【図 4】本発明の図 1 とは別の実施形態を説明する図である。

【図 5】本発明の図 1 とは別の実施形態を説明する図である。

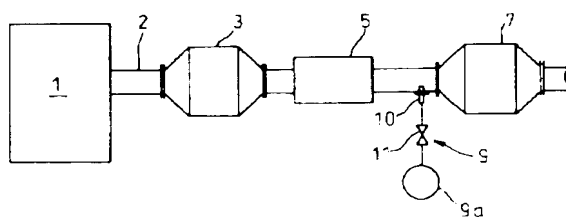
【図 6】アンモニア分解触媒の温度による特性の変化を説明する図である。

【図 7】本発明の図 1 とは別の実施形態を説明する図である。

【符号の説明】

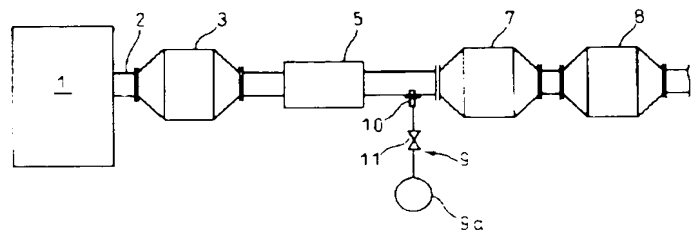
- 1…内燃機関本体
- 2…排気通路
- 3…三元触媒
- 5…マフラ
- 7、47…アンモニア分解触媒
- 8… NO_x 吸収剤（又は NO_x 選択還元触媒）
- 9…二次空気供給装置
- 49…アンモニア供給装置

【図 1】



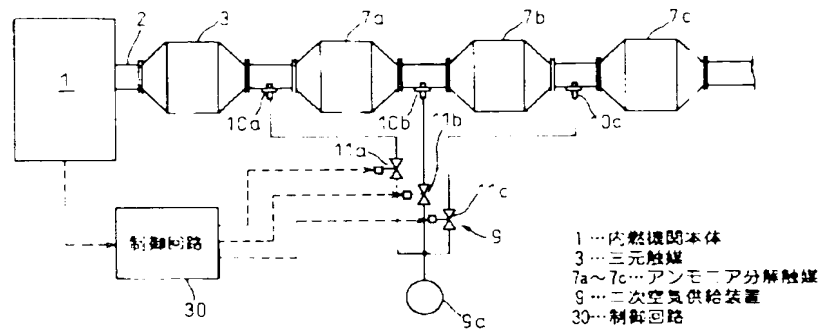
- 1…内燃機関本体
- 2…排気通路
- 3…三元触媒
- 5…マフラ
- 7…アンモニア分解触媒
- 9…二次空気供給装置

【図 2】

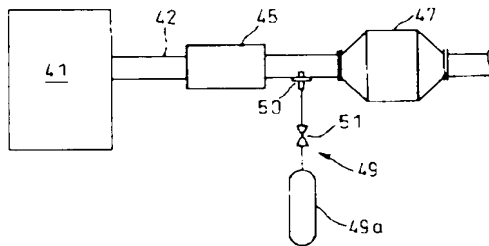


- 1…内燃機関本体
- 2…排気通路
- 3…三元触媒
- 5…マフラ
- 7…アンモニア分解触媒
- 8… NO_x 吸収剤
- 9…二次空気供給装置

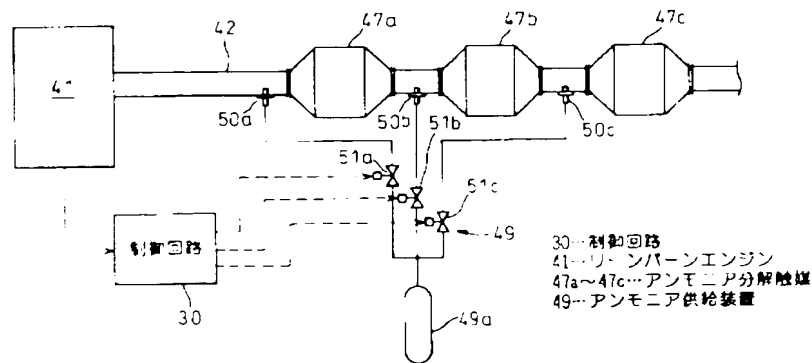
【図3】



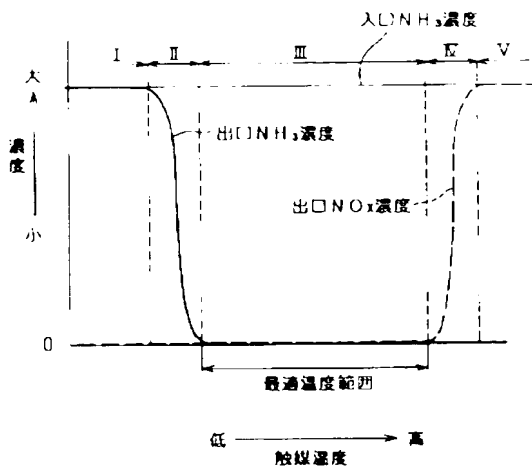
【図4】



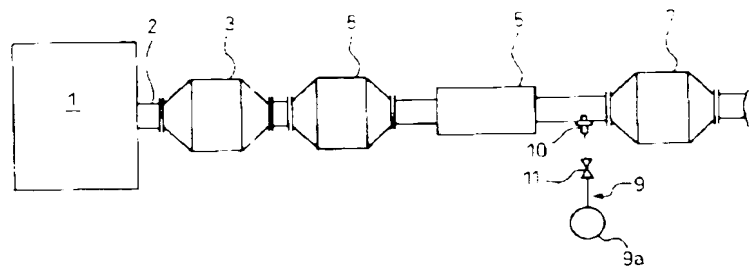
【図5】



【図6】



【図7】



- 1…内燃機関本体
 2…排気通路
 3…三元触媒
 5…マフラー
 7…アンモニア分解触媒
 8…NO_x吸収剤（又はアンモニア選択還元触媒）
 9…二次空気供給装置

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
F 0 1 N	3/22	3 0 1	F 0 1 N	3/24	Z A B R
	3/24	Z A B	B 0 1 D	53/34	1 2 9 B
(72) 発明者	高岡 俊文 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内				
(72) 発明者	五十嵐 幸平 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内				
(72) 発明者	伊藤 隆辰 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内				
(72) 発明者	大橋 通宏 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内				
(72) 発明者	横田 幸治 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内				